

# BEST AVAILABLE COPY

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :  C08F 20/12, 8/12, 8/14		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 91/03502</b>  (43) Date de publication internationale: 21 mars 1991 (21.03.91)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00593  (22) Date de dépôt international: 7 septembre 1990 (07.09.90)			(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot 21, avenue Louise-de-Bettignies, F-92700 Colombe (FR).
(30) Données relatives à la priorité: 89/11756 8 septembre 1989 (08.09.89) FR			(81) Etats désignés: CA, JP, US.
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): ATOCHEM [FR/FR]; 4, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris-La Défense Cédex 42 (FR).			Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requises.</i>
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): REMPP, Paul [FR/FR]; 48, rue de Ribeauville, F-67100 Strasbourg (FR). GNAMOU, Yves [FR/FR]; 31, avenue de la Forêt-Noire, F-67000 Strasbourg (FR). FAYT, Roger [BE/BE]; Route du Condroz, 144, B-4121 Neupre (BE). JACOBS, Christian [BE/BE]; Chaussée 6, B-4342 Hognoul (BE). TEYSSSIE, Philippe [BE/BE]; Bois de Rognac, 85, B-4121 Neuville-en-Condroz (BE). VARSHNEY, Sunil, K. [IN/BE]; Avenue de Pévèle, 114, B-4030 Grivegnée (BE).			

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONALIZED (METH)ACRYLIC MACROMONOMERS AND MACROMONOMERS THUS OBTAINED

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE MACROMONOMERES (METH)ACRYLIQUES FONCTIONNALISES ET MACROMONOMERES OBTENUS

### (57) Abstract

For the preparation of said macromonomers represented by the formula  $(PA)_n-F$  or  $F-PA-F$ , wherein PA is a (meth)acrylic polymer sequence; n equals 1, 2 or 3; F is a group terminated by  $O^-$ ,  $OH$  or by a vinyl radical providing that F is a group terminated by  $O^-$  or  $OH$  when PA is a methacrylic sequence and n equals 1, the anionic polymerisation of a monomer A is carried out by means of an initiator system capable of leading to the formation of a living polymer sequence  $PA^-$  or  $-PA^-$  and comprised of at least one primer respectively monofunctional or bifunctional and at least one ligand; then the obtained living linker is reacted with a functionalisation agent in order to obtain a macromonomer presenting one or two vinyl terminations or  $O^-$ . If the resulting macromonomer presents at least one termination  $O^-$ , it may be reacted with a second functionalization agent in order to obtain a macromonomer presenting at least one  $OH$  or vinyl termination.

### (57) Abrégé

Pour préparer ces macromonomères représentés par la formule  $(PA)_n-F$  ou  $F-PA-F$ , où PA est une séquence polymère (méth)acrylique; n vaut 1,2 ou 3; F est un groupement terminé par  $O^-$ ,  $OH$  ou par un radical vinylique, avec la condition que F est un groupement terminé par  $O^-$  ou  $OH$  lorsque PA est une séquence méthacrylique et n vaut 1, on conduit la polymérisation anionique d'un monomère A, à l'aide d'un système initiateur capable de conduire à la formation d'une séquence polymère vivante  $PA^-$  ou  $-PA^-$  et constitué par au moins un amorceur respectivement monofonctionnel ou bifonctionnel et au moins un ligand; puis on fait réagir le chaînon vivant obtenu avec un agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant une ou deux terminaisons vinyliques ou  $O^-$ . Si le macromonomère obtenu présente au moins une terminaison  $O^-$ , on peut le faire réagir avec un second agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant au moins une terminaison  $OH$  ou vinylique.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures  
publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Monaco
AU	Australie	FI	Finlande	MG	Madagascar
BB	Barbade	FR	France	ML	Mali
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Fasso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	HU	Hongrie	NO	Norvège
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	LU	Luxembourg	TG	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

PROCEDE DE FABRICATION DE MACROMONOMERES (METH) ACRYLIQUES  
FONCTIONNALISES ET MACROMONOMERES OBTENUS.

La présente invention porte sur un procédé de fabrication de macromonomères méthacryliques et acryliques 5 fonctionnalisés, ainsi que sur de nouveaux macromonomères pouvant être obtenus par ce procédé.

Les macromonomères sont des intermédiaires utiles dans la synthèse de copolymères greffés.

Il est bien connu que les esters méthacryliques 10 peuvent être polymérisés par voie anionique en espèces polymères linéaires de masse moléculaire connue et de faible polydispersité. Il a également été établi que des fonctionnalisations à une extrémité de la chaîne sont possibles dans des conditions spécifiques. Des macro- 15 monomères de divers poly(méthacrylates d'alkyle), dotés à une extrémité de chaîne, soit d'une fonction styrène, soit d'une fonction ester méthacrylique, ont été obtenus et caractérisés avec soin (voir P.Lutz, P.Masson, G.Beinert, P.Rempp, Poly.Bul. 12, 79(1984)).

20 De même, S.D. Smith, dans Polymer Preprints Vol 29, n°2, 1988, LN° 3776, pages 48 et 49, décrit des macromonomères de méthacrylate de méthyle dotés à une extrémité de chaîne d'une fonction vinylique (par suite de l'utilisation, comme agent de terminaison, du chlorure de 25 vinyl-4 benzoyle), ou encore d'un anion  $O^-$  (par suite de l'utilisation, comme agent de terminaison, de benzaldéhyde), avec possibilité de faire réagir ensuite cet anion avec des réactifs comme le chlorure de méthacryloyle et le chlorométhylstyrène, ou bien d'obtenir des macromonomères à 30 fonctionnalité hydroxyle.

Le cas des esters acryliques est totalement différent. L'existence de réactions secondaires empêche la polymérisation anionique de ces monomères de fournir des espèces polymères bien définies, même dans des conditions 35 rigoureuses : monomère et solvant hautement purifiés, très basse température. L'apparition de réactions de transfert

explique les faibles valeurs de la masse moléculaire moyenne et la largeur de la distribution des masses moléculaires.

La polymérisation par transfert de groupe s'est révélée fournir un chemin pour la polymérisation contrôlée de plusieurs monomères acryliques, si des acides de Lewis sont utilisés pour catalyser le procédé. Des fonctionnalisations en extrémité de chaîne sont également possibles, bien qu'elles ne soient pas toujours quantitatives.

L'apparition de réactions secondaires ne peut être entièrement négligée, contrairement à ce qui est observé dans le cas des esters méthacryliques.

La demande de brevet japonais publiée n° 62-232408 décrit la préparation de polymères acryliques présentant des groupements fonctionnels terminaux par polymérisation radicalaire en continu en présence d'agents de transfert de chaîne de type mercaptan. Les produits obtenus conviennent pour la copolymérisation de greffage, car leur masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 1 000 et 30 000. On décrit notamment la préparation de macro- monomères d'acrylate de butyle présentant un groupe terminal carboxylique par polymérisation en présence d'acide mercapto-3 propionique. En faisant réagir le groupe carboxylique terminal avec du méthacrylate de glycidyle, on obtient un macromonomère d'acrylate de butyle à groupe terminal méthacryloyloxy, dont l'indice de polydispersité est d'environ 1,8. Si l'on utilise un mercapto-2 éthanol à la première étape, on obtient un polymère à groupe terminal hydroxyle.

La demande de brevet européen n° 185 641 porte sur un procédé de polymérisation de monomères acryliques ou méthacryliques à l'aide d'agents amorceurs de polymérisation de formule R-M, où M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux et R un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical aryle, la polymérisation étant effectuée en présence d'un additif constitué d'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux d'un acide minéral.

Ainsi, l'acrylate de tert.-butyle peut être polymérisé par voie anionique, avec des rendements quantitatifs, si l'on utilise un système initiateur composé de sec-butyllithium et de chlorure de lithium en solution dans le tétrahydrofuranne. Le contrôle de la masse moléculaire et de la polydispersité des échantillons est possible, ce qui signifie qu'il ne se produit ni réaction de terminaison, ni réaction de transfert. La présence de chlorure de lithium semble modifier l'environnement des sites ioniques en croissance. Les réactions secondaires, qui étaient connues se produire sur les groupes carbonyle et sur les hydrogènes acides en alpha des motifs monomères sont considérablement réduites. Ce procédé constitue un perfectionnement important par rapport aux tentatives préalables pour polymériser ces monomères acryliques par voie anionique.

Dans cette demande de brevet européen, il est décrit, en Exemple 20, la préparation d'un polyacrylate de tert.-butyle à fonctions carboxyliques terminales. Cette fonctionnalisation est obtenue par introduction de  $\text{CO}_2$  gazeux dans le milieu réactionnel contenant le polyanion vivant.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de fabrication par voie anionique de macromonomères acryliques ou méthacryliques présentant de nouvelles fonctionnalisations, ainsi que des fonctionnalisations aux deux extrémités des chaînes. L'invention a également pour but de proposer de nouveaux macromonomères qui sont notamment des macromonomères acryliques fonctionnalisés à une extrémité de la chaîne et ayant une faible dispersité des masses moléculaires, ainsi que des macromonomères acryliques ou méthacryliques fonctionnalisés aux deux extrémités de la chaîne.

La présente invention a donc d'abord pour objet un procédé de fabrication de macromonomères (méth)acryliques

fonctionnalisés, de formule :



5 où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 1, 2 ou 3 ;
- 10 - F est un groupement terminé par  $O^-$ , par OH ou par un radical vinylique, avec la condition que F est un groupement terminé par  $O^-$  ou par OH lorsque PA est une séquence méthacrylique et n est égal à 1 ;

procédé suivant lequel :

15 (a) dans une première étape, on conduit la polymérisation anionique d'un monomère A, à l'aide d'un système initiateur capable de conduire à la formation d'une séquence polymère vivante  $PA^-$  ou  $^nPA^-$  et constitué par au moins un amorceur monofonctionnel si l'on vise à 20 obtenir une séquence  $PA^-$  ou au moins un amorceur bifonctionnel si l'on vise à obtenir une séquence  $^nPA^-$ , et au moins un ligand ;

caractérisé par le fait que :

(b) dans une seconde étape, on fait réagir le chaînon vivant ainsi obtenu avec un agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant une ou deux terminaisons vinyliques ou  $-O^-$  ;

25 (c) le cas échéant, dans le cas où le macromonomère obtenu à l'étape (b) présente au moins une terminaison  $-O^-$ , il est mis à réagir avec un second agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant au moins une terminaison OH ou vinylique,

(d) le cas échéant, dans le cas où le macromonomère obtenu à l'étape (c) présente une terminaison vinylique, on 30 conduit une transestérification en milieu acide des fonctions acryliques du macromonomère obtenu ou bien

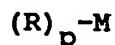
35

une hydrolyse dudit macromonomère suivie le cas échéant d'une saponification.

A titre d'exemple de monomères méthacryliques de base des macromonomères de l'invention, on peut citer les méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle, le cas échéant substitué par exemple par au moins un atome d'halogène comme le chlore ou le fluor contient 1 à 18 atomes de carbone, comme les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de trifluoro-2,2,2 éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, d'hexyle, d'éthyl-2 hexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de décyle, ainsi que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de norbornyle, le méthacrylonitrile et les dialkylméthacrylamides.

A titre d'exemples de monomères acryliques de base des macromonomères de l'invention, on peut citer les acrylates d'alkyle primaire, secondaire ou tertiaire, dont le groupe alkyle, le cas échéant substitué par exemple par au moins un atome d'halogène, tel que le chlore ou le fluor, contient de 1 à 18 atomes de carbone, en mentionnant plus particulièrement, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de tertiobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de nonyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isodécyle, ainsi que l'acrylate de phényle, l'acrylate d'isobornyle, les acrylates d'alkylthioalkyle ou d'alcoxyalkyle, l'acrylonitrile et les N-dialkylacrylamides.

L'amorceur monofonctionnel peut être choisi notamment parmi les composés de formule :

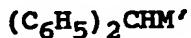


dans laquelle :

35 - M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux (valence p de 1 ou 2) ; et

- R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 2 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué, ou un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone substitué par au moins un groupe phényle ;

5 et les composés de formule :



10 dans laquelle M' est choisi parmi le lithium, le sodium et le potassium.

De tels amorceurs monofonctionnels sont, par exemple, le sec.-butyllithium, le n-butyryllithium, le fluorényllithium, l'alphaméthylstyryllithium, le 15 1,1-diphénylhexyllithium (DPHLi), le diphényméthyl-lithium ou -sodium ou -potassium et le 1,1-diphényl-3-méthyl-pentyllithium.

20 L'amorceur bifonctionnel peut être choisi notamment parmi des composés tels que le 1,4-dilithio-1,1,4,4-tétraphénylbutane, le 1,4-disodio-1,1,4,4-tétraphénylbutane, le naphtalène sodium, le naphtalène lithium, le naphtalène potassium et leurs homologues.

25 Le ligand peut être choisi parmi, d'une part, les sels minéraux de métaux alcalins ou alcalino-terreux par exemple, les chlorures, fluorures, bromures, iodures, borures, sulfates, nitrates et borates, et, d'autre part, les sels organiques de métaux alcalins, par exemple, les alcoolates, les esters d'acide carboxylique substitué en position alpha par l'édit métal et les composés dans lesquels 30 l'édit métal alcalin est associé à un groupe tel que :

(A) les groupes de formule :

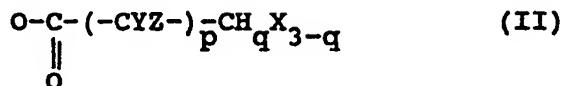


35 dans laquelle R<sub>1</sub> est un radical alkyle linéaire ou ramifié possédant de 1 à 20 atomes de carbone, ou bien un radical

cycloalkyle possédant de 3 à 20 atomes de carbone, ou encore un radical aryle possédant de 6 à 14 atomes de carbone,

(B) les groupes de formule :

5



dans laquelle :

- Y et Z, identiques ou différents l'un de l'autre, sont 10 choisis parmi l'atome d'hydrogène et les atomes d'halogène ;
- p est un nombre entier allant de 0 à 4,
- X est un atome d'halogène, et
- q est un nombre entier allant de 0 à 2,

15

(C) les groupes de formule :



dans laquelle T est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les 20 atomes d'halogène, et

(D) les groupes de formule :



25

dans laquelle R<sub>2</sub> est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyle et aryle.

Des exemples de groupes de formule (I) sont les groupes acétate, propionate et benzoate. Des exemples de groupes de formule (II) sont les groupes alpha-bromoacétate 30 et trifluoroacétate. Des exemples de groupes de formule (III) sont les groupes trifluorométhane sulfonique et méthanesulfonique. Des exemples de groupes (IV) sont les groupes borohydrure et tétraphénylborure.

Le ligand peut également être constitué par un 35 agent complexant macrocyclique non azoté, choisi notamment parmi les polyéthers cycliques (encore dénommés éthers-

couronne) et les polythioéthers cycliques, tels que notamment des polyéthers macrocycliques dont l'anneau macrocyclique contient au moins 14 atomes de carbone et d'oxygène, chaque atome d'oxygène de l'anneau étant séparé 5 des autres atomes d'oxygène de l'anneau par deux ou bien trois atomes de carbone : de tels polyéthers macrocycliques ont déjà été décrits dans les brevets américains n° 3 687 978 et n° 4 826 941, dont le contenu est incorporé par référence à la présente description.

10 A l'étape (a) du procédé selon l'invention, la proportion de ligand utilisé peut varier fortement par rapport à l'amorceur. Cette quantité peut être, par exemple, largement excédentaire par rapport à la quantité molaire d'agent amorceur. Cette quantité peut aussi être 15 égale ou inférieure à la quantité molaire d'agent amorceur. De préférence, le ligand est introduit dans une proportion molaire vis-à-vis de l'amorceur au moins égale à 0,3 et allant jusqu'à 50 environ.

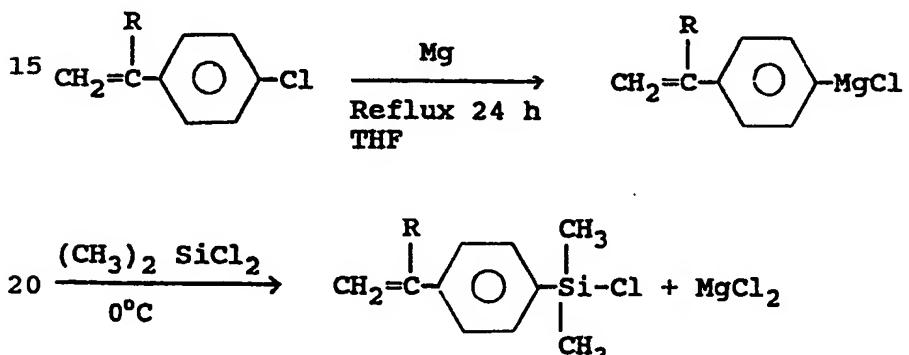
Dans le procédé suivant l'invention, la polymérisation de l'étape (a) s'effectue en l'absence d'humidité 20 et d'oxygène, et en présence d'au moins un solvant choisi, de préférence, parmi les solvants aromatiques, tels que le benzène et le toluène, ou bien le tétrahydrofurane, le diglyme, le tétraglyme, l'orthoterphényle, le biphenyle, la 25 décaline, la téraline, ou le diméthylformamide.

Quant à la température de polymérisation, elle peut varier entre environ -78°C et 20°C, et peut même atteindre 60°C lorsque le ligand est un alcoolate alcalin.

On conduit l'étape (b) du procédé selon 30 l'invention dans le même milieu réactionnel que l'étape (a), à une température comprise entre environ -78°C et 0°C, avec un rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation à l'amorceur généralement compris entre environ 1 et 10.

A cette étape (b), on peut utiliser, comme agent 35 de fonctionnalisation, un monohalogénure vinylique conduisant à un polymère de formule PA-F ou F-PA-F, suivant

que l'on a utilisé un amorceur mono- ou bifonctionnel. Parmi les monohalogénures vinyliques utilisables, on peut citer le bromure de p-vinylbenzyle, le méthacrylate de chlorodiméthylsilylpropyle (obtenu par hydrosilylation 5 mettant en jeu le diméthylchlorosilane et le méthacrylate d'allyle), le chlorure de méthacryloyle, le chlorure de 4-vinylbenzoyle, le 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène et le 4-(chlorodiméthylsilyl)alphaméthylstyrène. Ces deux derniers agents peuvent être préparés par réaction du 10 chlorure de 4-vinylbenzyl magnésium avec du dichlorodiméthylsilane dans le tétrahydrofurane à 0°C, selon le schéma réactionnel suivant :



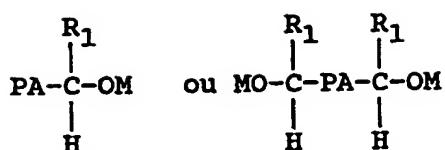
R = H ou CH<sub>3</sub>.

25 On peut également utiliser comme agent de fonctionnalisation un aldéhyde de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub> représente un groupe hydrocarboné, de préférence aromatique, substitué ou non, ce qui conduit à un macromonomère de formule :

10



5 suivant que l'amorceur utilisé est mono- ou bifonctionnel, M représentant le métal de l'amorceur, les terminaisons OM étant, à l'étape (c), transformées en terminaisons OH par désactivation par un agent protonique, tel que l'eau ou un alcool, ou bien, par réaction avec un halogénure  $\text{HalF}'$ ,  $\text{F}'$  comportant une fonction vinylique terminale, en terminaisons  $\text{O}-\text{F}'$ .  
 10

15 Comme aldéhydes, on peut citer le benzaldéhyde et l'anthracénylaldéhyde, et comme halogénure  $\text{HalF}'$ , on peut citer tous les chlorures d'acides, par exemple le chlorure de méthacryloyle.

20 On peut également utiliser, comme agent de fonctionnalisation, un bi- ou trihalogénure de formule  $(\text{Hal})_2$  ou  $3\text{F}''$ , où  $\text{F}''$  est un groupement à terminaison vinylique, ce qui permet d'obtenir le macromonomère de formule  $(\text{PA})_2$  ou  $3-\text{F}$ . A titre d'exemples de ces bi- ou trihalogénures, on peut citer le 4-(dichlorométhylsilyl)-styrene et le 4-(trichlorométhylsilyl)styrene et leurs homologues dérivés de l'alphaméthylstyrene.

25 Les macromonomères selon l'invention peuvent être hydrolysés à une température allant de  $70^\circ$  à  $170^\circ\text{C}$  environ, sous une pression allant de 1 à 15 bars et en présence de 0,5 à 10% environ en poids, par rapport au macromonomère, d'un catalyseur acide tel que l'acide paratoluène sulfonique, l'acide méthane toluène sulfonique ou l'acide chlorhydrique, dans un solvant tel que le dioxanne, le toluène, le tétrahydrofurane, le diglyme, la diméthyl-isobutylcétone ou un mélange de solvants permettant d'opérer en phase homogène. Après hydrolyse, les macromonomères peuvent être précipités dans l'heptane, filtrés, lavés pour éliminer toute trace de catalyseur et finalement séchés. Ils peuvent aussi être ultérieurement neutralisés au moyen

de potasse méthanolique ou encore d'hydroxyde de tétraméthylammonium en solution dans un mélange de toluène et de méthanol afin de former les macro-ionomères ou macro-monomères polyélectrolytes correspondants.

5        Lorsque les macromonomères selon l'invention comportent une séquence dérivée d'un acrylate d'alkyle tertiaire ou secondaire, cette séquence peut également être transestérifiée de manière connue en une séquence d'un acrylate d'alkyle primaire.

10        L'invention porte également sur un macromonomère de formule :

PA-F

où :

15    - PA représente une séquence polymère issue d'un monomère acrylique ; et  
      - F est un groupement terminé par OH, par O<sup>-</sup> ou par un radical vinylique, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et  
20        300000, et un indice de polydispersité compris entre 1,05 et 1,5 environ.

      L'invention porte également sur un macromonomère de formule :

25        (PA)<sub>n</sub>-F ou F-PA-F,

où :

      - PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;  
      - n est un nombre entier valant 2 ou 3 ;  
      - F est un groupement terminé par O<sup>-</sup>, par OH ou par un radical vinylique.

      Ces derniers macromonomères présentent  
35 généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 500000, et un indice de

polydispersité compris entre environ 1,05 et 2.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

Dans ces Exemples :

5 tBA = acrylate de tert.-butyle

MMA = méthacrylate de méthyle

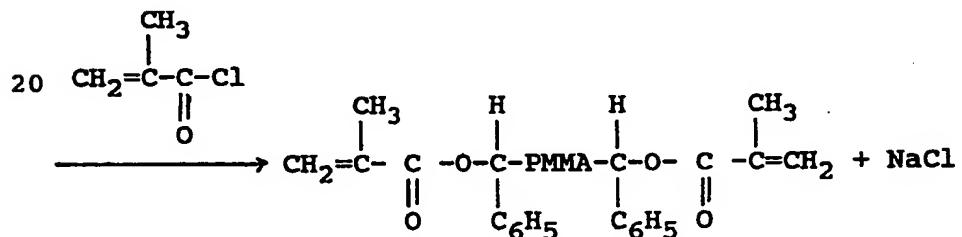
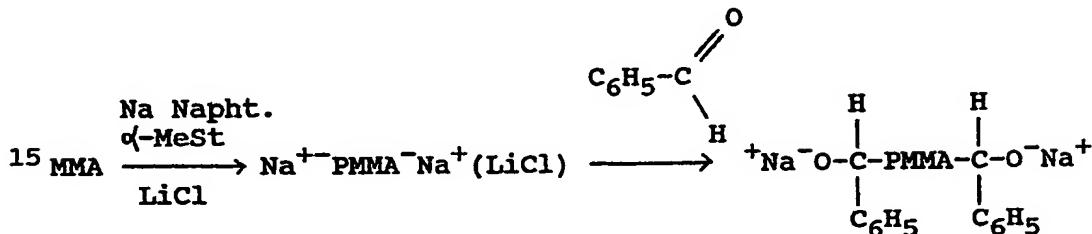
$\alpha$ -MeSt = alphaméthylstyrène

THF = tétrahydrofurane

Na Napht. = naphtalène sodium.

10

Exemple 1



25 Les solvants utilisés sont purifiés par les techniques habituelles de la polymérisation anionique ; le méthacrylate de méthyle est traité successivement par l'hydrure de calcium et le triéthylaluminium.

Dans un ballon préalablement séché et sous 30 atmosphère d'azote, on introduit  $3 \times 10^{-2}$  mole de chlorure de lithium préalablement purifié et conservé en l'absence de lumière. On y ajoute 300 ml de THF pré-séché, et, sous agitation  $6 \times 10^{-3}$  mole de Na Napht. et  $6 \times 10^{-2}$  mole d' $\alpha$ -MeSt.

35 On porte le mélange à la température de  $-78^\circ\text{C}$  au moyen d'un mélange d'acétone et de carboglace, puis on

ajoute 9,4 g de méthacrylate de méthyle dans le toluène.

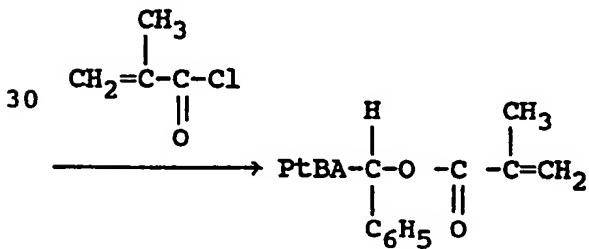
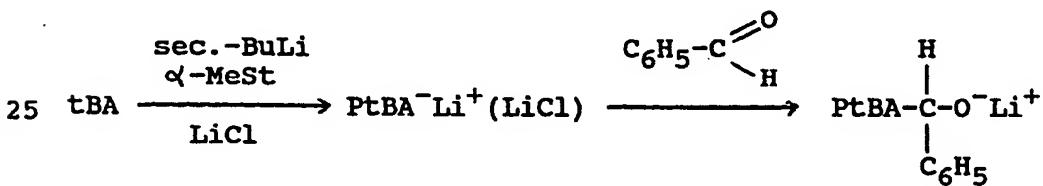
La polymérisation du méthacrylate de méthyle est donc amorcée dans le THF à  $-78^{\circ}\text{C}$  par un composé organosodique obtenu préalablement par réaction de Na Napht. avec un excès (10 fois) d' $\alpha$ -MeSt en présence de 5 moles de LiCl par mole de ce composé organosodique.

On obtient ainsi, au bout de 15 minutes, le macrodianion "PMMA", dont l'analyse par GPC révèle une masse moléculaire  $M_n$  de 3300 et un indice de polydispersité  $M_w/M_n$  de 1,07.

On ajoute ensuite au milieu réactionnel du benzaldéhyde en excès (rapport molaire benzaldéhyde/amorceur = 3), qu'on laisse réagir 1 heure à -78°C, puis du chlorure de méthacryloyle (en excès de 4 fois par rapport à l'amorceur). Au bout d'1 heure, la réaction est stoppée et le polymère est précipité de sa solution par un large excès de méthanol. Le produit est alors séché sous vide et soumis à l'analyse RMN. Cette dernière révèle une fonctionnalisation de 100% en groupements vinyliques.

20

### Exemple 2



35 On reproduit la procédure expérimentale de  
l'Exemple 1 en modifiant les ingrédients et/ou les quantités

utilisées comme suit :

THF = 200 ml

sec.-BuLi =  $3,7 \times 10^{-3}$  mole

$\alpha$ -MeSt =  $3,7 \times 10^{-2}$  mole

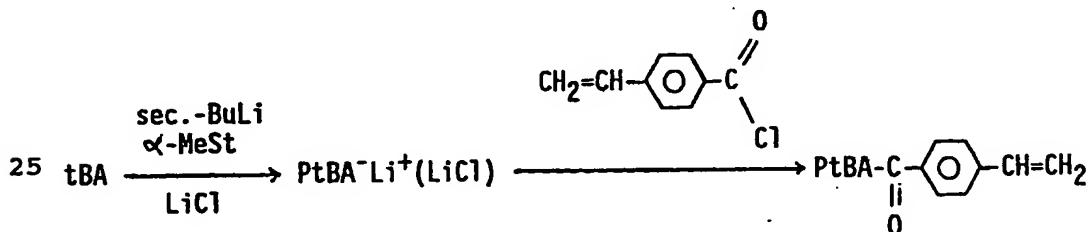
5 tBuA = 6 g.

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 15 minutes. Dans ces conditions, on obtient un anion PtBA<sup>-</sup> avec un  $\bar{M}_n$  de 1700 et un indice de polydispersité de 1,1.

On ajoute au mélange réactionnel à -78°C, 1,2 ml 10 de benzaldéhyde et on laisse réagir pendant 1 heure ; puis, toujours à cette température, on ajoute 1,5 ml de chlorure de méthacryloyle et on laisse réagir pendant 1 heure. On laisse alors le mélange réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante. Le polymère est précipité de sa 15 solution par un mélange eau/méthanol et on termine comme à l'Exemple 1.

L'analyse RMN indique une fonctionnalisation quantitative.

20 Exemple 3



On reproduit la procédure expérimentale de la 30 préparation du macroanion de l'Exemple 2, en modifiant les ingrédients et/ou les quantités de la façon suivante :

THF = 150 ml

sec.-BuLi =  $1,7 \times 10^{-3}$  mole

Rapport molaire LiCl/amorceur = 10

35 tBuA = 4,4 g

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 minutes. Dans ces conditions, on obtient un anion PtBA<sup>-</sup> avec un Mn de 3000 et un indice de polydispersité de 1,16.

On ajoute ensuite au milieu réactionnel, à la même 5 température,  $3 \times 10^{-3}$  moles de chlorure de 4-vinylbenzoyle.

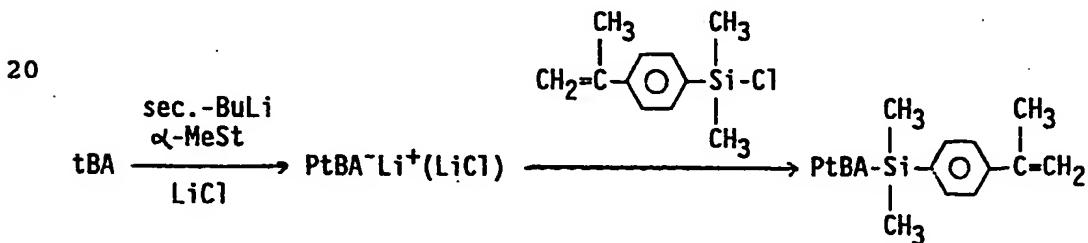
Au bout de 4 heures, la réaction est stoppée et on procède ensuite comme à l'Exemple 2.

L'analyse GPC (UV) à 292 nm démontre la présence de groupements vinylbenzéniques. La fonctionnalisation peut 10 être estimée comme étant supérieure à 80%.

#### Exemple 4

On procède comme à l'Exemple 3, mais on conduit la fonctionnalisation par le chlorure de 4-vinylbenzoyle à 15 -40°C. Les résultats sont analogues à ceux de l'Exemple 3.

#### Exemple 5



25

On reproduit la procédure expérimentale de la préparation du macroanion de l'Exemple 2, en modifiant les ingrédients et/ou les quantités introduites comme suit :

THF = 100 ml

30

sec.-BuLi =  $2,4 \times 10^{-3}$  mole

tBA = 5 g

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 minutes. Dans ces conditions, on obtient un anion PtBA<sup>-</sup> avec un Mn de 2000 et un indice de polydispersité de 1,07.

35

On ajoute ensuite au milieu réactionnel, à -40°C,  $4,8 \times 10^{-3}$  mole de 4-(chlorodimethylsilyl)alpha-méthylstyrène. Au bout de 4 heures, la réaction est stoppée et on procède

ensuite comme à l'Exemple 2.

L'analyse RMN du proton a permis de démontrer que les rendements de fonctionnalisation sont supérieurs à 75%.

5 Exemple 6

On procède comme à l'Exemple 5, mais on utilise, comme agent de fonctionnalisation, le 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène.

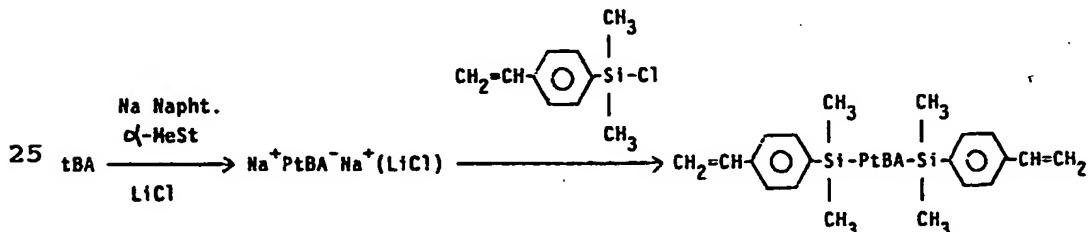
L'analyse RMN du proton a permis de démontrer que les rendements de fonctionnalisation sont supérieurs à 75%.

Exemple 7

On procède comme à l'Exemple 6, mais on utilise  $3,7 \times 10^{-3}$  mole de sec.-BuLi comme amorceur à la première étape de préparation du macroanion. Celui-ci présente un Mn de 1400 et un indice de polydispersité de 1,20.

On conduit la fonctionnalisation avec le 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène à  $-78^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures.

20 Exemple 8



On procède comme à l'Exemple 1, en utilisant les substances et quantités suivantes :

30 THF = 150 ml

Na Napht. =  $5 \times 10^{-3}$  mole

LiCl =  $2,4 \times 10^{-2}$  mole

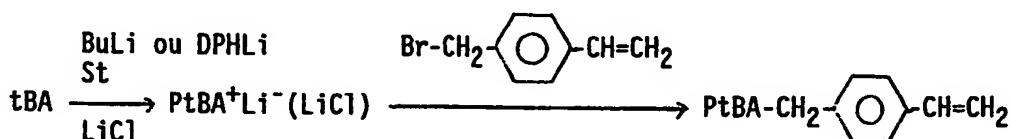
tBuA = 4,4 g

On laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 minutes à  $-78^{\circ}\text{C}$ . On obtient un macroanion présentant un  $\overline{M}_n$  de 2300 et un indice de polydispersité de 1,28.

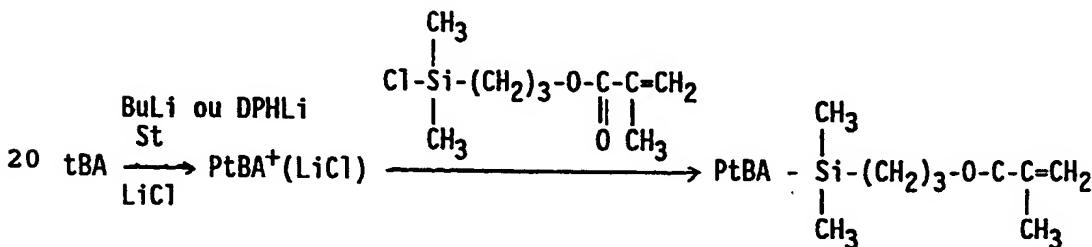
Dans le milieu réactionnel, toujours maintenu à 5-78°C, on ajoute  $1,5 \times 10^{-2}$  moles de 4-(chlorodiméthylsilyl)styrène et on poursuit la réaction pendant 1 heure.

L'analyse GPC (UV) à 292 nm démontre la présence de groupements vinyl benzéniques.

10 Exemple 9 à 12



15



### Mode opératoire général

25 Dans un réacteur équipé d'une entrée d'argon, d'un thermomètre, d'un dispositif d'agitation magnétique et d'entrées spécifiques pour le solvant, l'initiateur, le monomère et le réactif de fonctionnalisation, on introduit tout d'abord la quantité nécessaire de LiCl, puis on chauffe  
30 le réacteur à environ 120°C, et on le soumet à plusieurs cycles vide-argon. Ensuite, on introduit le volume choisi de solvant THF et on neutralise avec quelques gouttes d'initiateur (si celui-ci est le BuLi, on ajoute quelques gouttes de styrène pour servir d'indicateur coloré).  
35 Ensuite, on introduit la quantité calculée de solution d'initiateur, et on refroidit la solution à -70°C (parfois à -30°C seulement). On ajoute ensuite le monomère lentement,

sous contrôle permanent de la température. Quelques minutes après que l'addition de monomère ait été achevée, on prélève une partie de la solution comme échantillon et on procède à une désactivation protonique.

5 Au reste de la solution, on ajoute à -25°C, du bromure de p-vinylbenzyle et on poursuit la réaction pendant un laps de temps de 2 heures.

### Résultats

10 Selon les conditions de polymérisation spécifiées au Tableau 1 ci-après, on obtient les résultats de fonctionnalisation également spécifiés ci-après.

Tableau 1

15	Exemple	Polymérisation			Fonctionnalisation par le bromure de p-vinylbenzyle		
		Initiateur	Température °C *	Mn **	Température °C	Durée	Rendement de fon
20	9	BuLi	-80	8000	-25	2 h	100%
	10	DPHLi	-40	10000	-25	2 h	95%
25	11	DPHLi	-40	8000	par le méthacrylate de chlorodiméthylsilyl éthyle		
	12	BuLi	-80	15000	-25	2 h	97%
					-25	2 h	100%

\* L'addition du monomère à la solution d'initiateur est lente, ce qui permet de garder le contrôle de la température. La réaction est achevée 5 à 10 mn après la fin de l'addition.

\*\* L'indice de polydispersité  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  est, dans tous les cas, inférieur à 1,2.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de macromonomères (méth)acryliques fonctionnalisés, de formule :

5  $(PA)_n-F$  ou  $F-PA-F$

où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 1, 2 ou 3 ;
- F est un groupement terminé par  $O^-$ , par OH ou par un radical vinylique, avec la condition que F est un groupement terminé par  $O^-$  ou par OH lorsque PA est une séquence méthacrylique et n est égal à 1 ;

15 procédé suivant lequel :

- (a) dans une première étape, on conduit la polymérisation anionique d'un monomère A, à l'aide d'un système initiateur capable de conduire à la formation d'une séquence polymère vivante  $PA^-$  ou  $^nPA^-$  et constitué par au moins un amorceur monofonctionnel si l'on vise à obtenir une séquence  $PA^-$  ou au moins un amorceur bifonctionnel si l'on vise à obtenir une séquence  $^nPA^-$ , et au moins un ligand ;

25 caractérisé par le fait que :

- (b) dans une seconde étape, on fait réagir le chaînon vivant ainsi obtenu avec un agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant une ou deux terminaisons vinyliques ou  $-O^-$ .

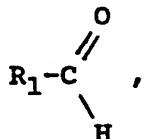
30 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans le cas où le macromonomère obtenu à l'étape (b) présente au moins une terminaison  $-O^-$ , il est mis à réagir avec un second agent de fonctionnalisation pour obtenir un macromonomère présentant au moins une terminaison 35 OH ou vinylique.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que, dans le cas où le macromonomère obtenu présente une terminaison vinylique, on conduit une transestérification en milieu acide des fonctions acryliques 5 du macromonomère obtenu ou bien une hydrolyse dudit macromonomère, suivie, le cas échéant, d'une saponification.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on conduit l'étape (b) dans le même milieu réactionnel que l'étape (a), à une température 10 comprise entre -78°C et 0°C, avec un rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation à l'amorceur compris entre 1 et 10.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme agent de 15 fonctionnalisation, un monohalogénure vinylique conduisant à un polymère de formule PA-F ou F-PA-F, suivant que l'on a utilisé un amorceur mono- ou bifonctionnel.

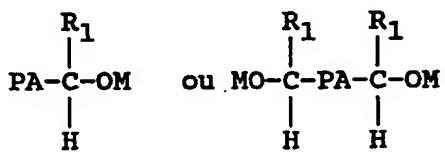
6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme agent de 20 fonctionnalisation un aldéhyde de formule



25

dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe hydrocarboné, de préférence, aromatique, substitué ou non, ce qui conduit à un macromonomère de formule :

30



35 suivant que l'amorceur utilisé est mono- ou bifonctionnel,  $\text{M}$  représentant le métal de l'amorceur, les terminaisons  $\text{OM}$

pouvant être transformées en terminaisons OH par désactivation par un agent protonique, ou bien, par réaction avec un halogénure HalF', F' comportant une fonction vinylique terminale, en terminaisons O-F'.

5 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme agent de fonctionnalisation, un bi- ou trihalogénure de formule (Hal)<sub>2</sub> ou 3F'', où F'' est un groupement à terminaison vinylique, ce qui permet d'obtenir un macromonomère de 10 formule (PA)<sub>2</sub> ou 3-F.

8 - Macromonomère de formule :

PA-F

où :

15 - PA représente une séquence polymère issue d'un monomère acrylique ; et

- F est un groupement terminé par OH, par O<sup>-</sup> ou par un radical vinylique, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 20 300000, et un indice de polydispersité compris entre 1,05 et 1,5 environ.

9 - Macromonomère de formule :

(PA)<sub>n</sub>-F ou F-PA-F,

25 où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;

- n est un nombre entier valant 2 ou 3 ;

30 - F est un groupement terminé par O<sup>-</sup>, OH ou par un radical vinylique.

10 - Macromonomère selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 500000, et 35 un indice de polydispersité compris entre environ 1,05 et 2.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 90/00593

**I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>  
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. <sup>5</sup> C 08 F 20/12, 8/12, 8/14

**II. FIELDS SEARCHED**

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 08 F
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>	

**III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT** <sup>9</sup>

Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	I Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	US, A, 4246370 (S.N. LEWIS et al.) 20 January 1981 see claim 1; column 9, lines 12-24	1-10
A	Polymer Bulletin, vol. 12, July 1984, Springer-Verlag, (Heidelberg, DE), P. Lutz et al.: Anionic polymerization "Synthesis and characterization of polyalkylmethacrylate macromonomers", pages 79-85 see pages 79-85 (cited in the application)	

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

**IV. CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search

19 December 1990 (19.12.90)

Date of Mailing of this International Search Report

17 January 1991 (17.01.91)

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

EUROPEAN PATENT OFFICE

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9000593  
SA 40074

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/01/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4246370	20-01-81	US-A- 4356288	26-10-82

ISO FORM 1073

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 90/00593

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB<sup>5</sup> : C 08 F 20/12, 8/12, 8/14

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée <sup>8</sup>

Système de classification	Symboles de classification
CIB <sup>5</sup>	C 08 F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <sup>10</sup>

Catégorie <sup>11</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	US, A, 4246370 (S.N. LEWIS et al.) 20 janvier 1981 voir revendication 1; colonne 9, lignes 12-24 --	1-10
A	Polymer Bulletin, volume 12, juillet 1984, Springer-Verlag, (Heidelberg, DE), P. Lutz et al.: Anionic polymerization "Synthesis and characterization of polyalkylmethacrylate macromonomers", pages 79-85 voir pages 79-85 (cité dans la demande) -----	

\* Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup>

- «A» document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- «E» document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- «L» document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- «O» document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- «P» document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- «T» document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- «X» document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- «Y» document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- «A» document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 décembre 1990

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17. 11. 91

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

M. PEIS

M. PEIS

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9000593

SA 40074

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/01/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4246370	20-01-81	US-A- 4356288	26-10-82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.